



TITLE:

Development of Functional Organic  
Materials Using Oxygen-Bridged  
Triarylamine Skeleton as Quasiplanar  
Structure( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Nishimura, Hidetaka

---

CITATION:

Nishimura, Hidetaka. Development of Functional Organic Materials Using Oxygen-Bridged Triarylamine Skeleton as Quasiplanar Structure. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19736>

RIGHT:

許諾条件により本文は2017-03-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	西 村 秀 隆
論文題目	Development of Functional Organic Materials Using Oxygen-Bridged Triarylamine Skeleton as Quasipplanar Structure (準平面型構造を有する酸素架橋トリアリールアミン骨格に基づいた機能性有機材料の開発)		
<p>本論文は、トリアリールアミンのベンゼン環の二カ所を酸素原子で架橋した準平面型の骨格を用いた機能性有機材料の開発および物性に関する研究、ならびに材料の有機 EL やペロブスカイト太陽電池への応用に関する結果をまとめたものであり、序論を含む 6 つの章からなっている。</p> <p>序論では、有機エレクトロニクス分野の電荷輸送性材料において、高い電荷移動度を発現するために必要な物性について示した。また、用いる材料の状態に応じて、結晶および非晶質材料における、これまでの電荷輸送特性を向上させるための取り組み、分子設計指針とその現状・問題点について、具体例を挙げながら示した。最後に、優れた電荷輸送特性を発現するための本研究における分子設計の指針を示すとともに、その概要を示した。</p> <p>第 1 章では、準平面型骨格を直接連結した一連の二量体を開発し、固体状態での分子配向と物性に対する準平面型骨格の効果を検討した。単結晶 X 線構造解析の結果、一連の二量体はいずれも準平面型骨格がはまり込むように真上に重なった、一次元の on-top 型 <math>\pi</math> スタック構造を形成することがわかった。この配向に起因して、二量体の結晶は明確な電荷移動度の異方性を示し、<math>\pi</math> スタック方向に高い電荷移動度を示すことを見出した。また、骨格の連結位置を変えた二量体では結晶多形を示し、一次元配向だけでなく、骨格どうしが二次元的にずれて重なった配向も形成することがわかった。さらに、本化合物は真空蒸着膜においても電荷移動度の異方性を示し、基板に対して垂直方向の電荷移動度が水平方向の三倍の値を示すことを見出した。この真空蒸着膜を X 線回折により観測した結果、本化合物の真空蒸着膜は非晶質性を保持しているにも関わらず、分子は基板に対して垂直方向に on-top 型の配向を部分的に保持していることが明らかとなった。この結果は、有機 EL や有機太陽電池など、基板に対して垂直方向の電荷移動が必要な素子に用いる電荷輸送性材料の開発において、準平面型骨格を用いることが有用であることを示し、新たな設計指針を与えるものである。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で開発した連結様式の異なる二種類の二量体について、非晶質膜での分子配向の詳細とバルクでの電荷移動度について検討した。溶液と結晶および非晶質膜における蛍光スペクトルを比較した結果、いずれの二量体も非晶質膜において、結晶での <math>\pi</math> スタック様式をある程度保持していることがわかった。多形を示す二量体では二次元配向の結晶構造をもつことがわかった。非晶質膜に対して、バルクの電荷移動度を Time-of-flight 法により測定した結果、それぞれの二量体が保持している一次元配向および二次元配向の結晶構造に由来した特徴的な電荷輸送特性を示した。一次元配向を保持した二量体では、移動度に顕著な電界強度依存性が観測され、電界強度が上昇すると正孔移動度が一桁向上することを見出した。一方、二次元配向をもつ二量体では、正孔だけでなく電子輸送特性も示し、両極性電荷輸送特性をもつことを明らかにした。さらに、これらを OLED 素子の正孔注入層として用いることで、標準素子と比較して最大で 1.2 倍の発光効率が得られ、本材料の有用性を実証した。</p> <p>第 3 章では、準平面型骨格がもたらす密な <math>\pi</math> スタック構造を形成するという特徴を利用して、ディスプレイでの光取り出しや太陽電池での光取り入れという点で重要な、</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	西 村 秀 隆
<p>可視光透明性の正孔輸送性材料の開発に取り組んだ。透明正孔輸送性材料のモデル化合物として、準平面型骨格をベンゼン環のメタ位を介して連結した二種類の化合物を開発した。本化合物はいずれも紫外領域に光吸収ピークをもち、高い可視光透明性をもつことを確認した。また、骨格の対称性が低いことに起因して、本化合物は優れた熱安定性を示し、160 °C でアニールした後でも高い非晶質性を保持することがわかった。さらに、空間電荷制限電流法により正孔移動度を測定した結果、<math>\pi</math> 共役の拡張を抑制したにも関わらず、直接連結した二量体と同程度の正孔移動度を示すことを見出した。これらの結果は、準平面型骨格を用いることで、可視光透明性と優れた熱安定性、および高い正孔移動度を併せもつ材料の開発が可能であることを示すものである。</p> <p>第 4 章では、準平面型骨格を塗布型の材料へと展開し、ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送性材料への応用に取り組んだ。塗布型材料として、アズレンやビフェニル骨格に、アルコキシ基をもつ準平面型骨格を複数導入した化合物群を開発した。これらを正孔輸送性材料として用いたペロブスカイト太陽電池を作製し、素子特性を評価した結果、アズレンに四つの準平面型骨格を導入したシート状の分子を正孔輸送性材料に用いることで、Spiro-OMeTAD と呼ばれる従来材料を用いた場合と比較して、最大で 1.2 倍の高い光電変換効率が得られることを見出した。さらに、一連の正孔輸送性材料の基礎特性と太陽電池特性を比較することで、正孔輸送性材料に必要な高い光電変換効率を得るための特性を明らかにすることに成功した。本研究により、準平面型構造を用いた塗布型の正孔輸送性材料の有用性を実証するとともに、ペロブスカイト太陽電池の高効率化における正孔輸送性材料の設計指針を明確に示すことができた。</p> <p>第 5 章では、準平面型骨格の電荷輸送性材料以外の展開として、円偏光発光性材料の開発に取り組んだ。モデル化合物として、酸素架橋トリフェニルアミン骨格の一方のベンゼン環をナフタレン環に置換した分子とナフタレン環上に電子求引基を導入した二種類の誘導体を開発した。ナフタレン環に置換することで、分子の反転障壁は 9.1 kcal/mol から 29.3 kcal/mol に増加し、ヘリカルな構造として室温での光学分割が可能になった。いずれの化合物も円偏光発光特性を示し、その強度を表す異方性因子 (<math>g</math> 値) は <math>\sim 10^{-3}</math> と、有機材料としては比較的高い値を示した。さらに、一方のベンゼン環だけを置換したことによる骨格の非対称化および電子求引基の効果により誘発される分子内電荷移動性遷移の寄与に起因して、発光波長が溶媒極性により顕著に変化することも明らかになった。これに基づいて、置換基および溶媒の選択により青から深赤色まで可視光の全領域での発光波長制御が可能であることを示した。これらの成果は、本準平面型骨格をヘリカル骨格へと展開することで、円偏光発光材料としても高い可能性をもつことを示すものであり、今後、光学材料としての応用も期待できる。</p> <p>以上のように、本研究では、準平面型という独自の構造を用いた分子設計を切り口に、酸素架橋トリアリールアミン骨格を鍵構造に用いた一連の化合物群を開発して、基礎物性評価および実際の有機エレクトロニクス素子への応用を行なった。開発した材料の基礎物性を評価することで、準平面型骨格が固体状態での分子配向に及ぼす影響や、電荷輸送特性や光物性などの機能発現に与える効果についても明らかにした。さらに、有機 EL やペロブスカイト太陽電池などの材料としても応用することで、素子特性を向上させることに成功した。これに加えて、準平面型骨格からヘリカル構造をもつ材料にも展開して、円偏光発光材料を開発することにも成功した。</p>			

本論文は、「準平面型」の骨格を鍵構造に用いた分子設計を指針として、一連の機能性有機材料の開発や構造物性相関の評価ならびに有機デバイスへの応用について研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 準平面型構造をもつ酸素架橋トリアリールアミン骨格を直接連結した一連の二量体を開発し、固体状態での分子配向と機能発現に対する準平面型骨格の効果を検討した。結晶状態において、本化合物はいずれも分子が真上に重なった一次元の on-top 型  $\pi$  スタッキング構造を形成することがわかった。さらに、本化合物は非晶質膜でも基板に垂直方向の on-top 型配向を部分的に保持することで電荷移動度に明確な異方性を示し、基板に垂直方向に高い電荷移動度を発現することを見出した。
2. 蛍光スペクトル測定により、上述の二量体が非晶質膜中で保持している分子配向が結晶構造を反映したものであることを明らかにした。また、部分保持した結晶構造特性に由来した特徴的な電荷輸送特性が発現することも見出した。さらに、本化合物を有機 EL 素子の正孔注入層に用いることで、素子の外部量子効率が向上することを実証した。
3. 透明正孔輸送性材料として、二つの準平面型骨格をベンゼン環のメタ位を介して連結した一連の化合物を開発した。本化合物は非晶質膜において、可視光領域における透明性と高い熱安定性を併せもつことに加えて、直接連結した二量体と同程度の高い正孔移動度を保持することを見出した。
4. 準平面型骨格をもつ塗布型の正孔輸送性材料を開発した。本化合物をペロブスカイト太陽電池素子の正孔輸送性材料として用いることで、従来材料を用いた場合を凌駕する高い光電変換効率が得られることを実証した。さらに、正孔輸送性材料の基礎特性と太陽電池の素子特性を比較することで、素子の高効率化のために正孔輸送性材料に必要な特性を明らかにした。
5. 準平面型骨格を拡張して、ヘリカル構造をもつ一連の化合物を開発した。本化合物は室温において安定に光学分割することが可能であり、いずれも円偏光発光性材料として機能することを見出した。さらに、導入する置換基や用いる溶媒の選択により青から深赤色まで可視光の全領域での発光波長制御が可能であることを示した。

準平面型骨格を用いた独自の分子設計に基づいた機能性有機材料開発および構造物性相関についてまとめた本論文は、今後の機能性有機材料の開発研究に重要な知見を提供するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。